



(32900) 特許庁 特許 昭和44年12月17日 特許 昭 44 102009 (2件)

特 許 願 (1)

昭和44年12月17日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

特許願書

1. 発明の名称

エチレンの酢酸への気相酸化法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国オハイオ州 シンシナティ、  
ベレクレスト アベニュー、3610

氏名 ドロシー、マリア、マックレイン (外2名)

3. 特許出願人

住所 通つて補充

名称 ナショナル、デイスティラーズ、アンド、  
ケミカル、コーポレーション

代表者 通つて補充

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都港区芝罘平町1番地  
第2丸の内ビル9階(電話504-1550-9)

氏名 井 土 武 久 (外1名)

方式 (由)

44 102009

明 細 書

1. (発明の名称)

エチレンの酢酸への気相酸化法

2. (特許請求の範囲)

気相において原料中に水を添加しつつ担持リン酸処理ペラ  
ジウム金属触媒上でエチレンと酸素とを反応させることを特  
徴とする酢酸の製造方法。

3. (発明の詳細な説明)

本発明はエチレンより酢酸を製造する方法に関する。

②1 特願昭 44-102009 ③1 特開昭 47-132

④3 公開昭 47.(1972) 7.5 (全 9 頁)

審査請求 無

⑤1 日本国特許庁

⑥3 公開特許公報

序内整理番号

⑦2 日本分類

6640 43

16 B612

6656 43

16 B511.2

6430 43

16 B011.2

2100 41

13(9)G33

と記載されている。電気触媒成分を酸化状態に保持するた  
めのレドックス剤の使用(米特許第3,312,233;  
3,057,915; 3,301,905)、あるいは酸イオン濃度  
を増すための硫酸、硝酸、塩酸、リン酸あるいは酢酸等の使  
用(米特許第3,312,233あるいは3,057,915)は、  
それらの反応操作において触媒活性を増大させることが知ら  
れている。貴族院会審議院の使用に關しては米特許第3,430,044  
に記載されている。上記の特許におけるプロセスにおいては  
主生成物はアセトアルデヒドであり、せいぜい少量の酢酸が

U. S. 2052915		U. S. 3429044	
実験番号	生成HAc/HAc モル比の範囲	実験番号	生成HAc/HAc モル比の範囲
1	0.23~0.40	1	0.10
2	0.33~0.43	2	0.06
3	0.25~0.28	4	0.07
4	0.33	5	0.09
		7	0.10

これらの実験例においてはいずれも生成したアセトアルデヒドに対して当量以上の酢酸の生成は見られない。

米国特許 3,554,093 にはパラジウム金属およびパラジウム-金触媒の存在においてエチレンの酸化により酢酸を選択的に生成する方法に関して記載されている。本特許の実験例においてはしきしをがら反応は明らかに減圧下、無担持状態で、過剰酸素の存在下、および水の非存在下において行われ、反応生成物は常圧によつて分離される。これらの操作

- 3 -

含む触媒の存在下、エチレンの1段階的酸化法に関して米国特許 3,246,805 に記載されている。また同様の目的において白金族化合物、I、IIおよびIII族遷移元素化合物、アルカリ金属化合物および第IV族〜VI族化合物より成る場合触媒の使用に関して米国特許 3,293,291 に表示されている。その他パラジウムの配位化合物と鉄、コバルト、あるいはマンガン酢酸塩との触媒の使用に関して米国特許 3,459,796 に、英国内特許 1,142,697 においてはパラジウム金属と遷移金属化合物または塩との組み合わせに関し

047-13221 (2)

は特殊触媒の使用が必須であり、工業的範囲において容易に、また経済的に操作することが困難である。さらに以下に述べる如く、常圧あるいは加圧下における実用不純触媒系でパラジウム金属の使用および爆発限界内の反応物組成の使用は好ましくなく、触媒は十分な転化率あるいは選択率で得られない。

原料のエチレンより酢酸の実用的製造方法はまずオレフィンを水素してエタノールとし、さらにエタノールをアセトアルデヒドに脱水または脱水性的に脱水素し、次いでアセトアルデヒドを酢酸に酸化する方法あるいはまずエチレンをアセトアルデヒドに酸化し、次いで与つた条件の第2段階的酸化によつて酢酸を得る方法を包含する。これらの多段階製造法を酢酸の1段階生成に統合しようとする試みは十分な成果を挙げない。

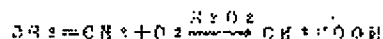
酸化パラジウムとパラジウムまたはモリブデンの酸化物

- 4 -

によつて選択的に酢酸を得る方法を与えることである。本特許の方法は従来提案されている方法とは異なり、高選択性、酸化速変、良好な触媒寿命を与える。本特許の長所ならびに更に目的とするところは以下に記述する実験例によつて明らかとされるであろう。

エチレンを気相で原料中に水を添加した条件において担持リン酸処理パラジウム金属触媒の存在において酸化した場合酢酸が選択的に得られることを示出した。プロセスは不純触媒反応系、例えば固定床、移動床、流延床反応装置に於

本発明の方法によればエチレン、酸素および水蒸気より成るガス状供給物と触媒とを接触し、以下に取す総括反応が進行し、酢酸が選択的に得られる（しかしながらその収率は完全には明らかでない）。



エチレンは純粋な形で供給してもよいし、あるいは例えば最高沸点までのメタン、エタン、プロパン等の水和溶化水素等の不活性不純物を含有する低沸点のエチレンを使用してもよい。原料の酸素もまた純粋な酸素でもよいし、あるいはまた空気、酸素濃度空気のごとき酸素含有ガスでもよい。さらに本プロセスにおいて反応するガス状供給混合物中にはアセトアルデヒド等の反応性種が認められる場合、酸素、酸素、酸素等の不活性種も共存し得る。かくのごとき種は一部水に溶解することが可能であり、随つてリサイクル操作における増産を促進し得る。アセトアルデヒドが供給混合物

- 7 -

水は通常ガス状供給物（エチレン、酸素）を必要を考慮に保持された液体水中に通ずることによって原料気体中に加えられる。あるいは水を定量的に投入し、プレヒーター中で蒸発させてもよい。水の添加あるいは混合方法は本発明の主務部分ではない。

本触媒は長期間使用することによってリン酸が一部蒸発によって失われるが、これは原料中に蒸気の形で含まれるなり、あるいは液体リン酸を触媒層の頂部に供給することによって補充すればよい。

例 1: 47-13224 (3)

中に存在している場合にはそれは触媒を通過する間に触媒に転化する。

本発明の気相プロセスにおいては化学量論比（すなわち等モル比）のエチレンと酸素の混合比を使用し得るが、その組成は通常爆発限界内である。酸素不足の原料混合物、（すなわち酸素量が反応制限量である）の使用が好ましい。その場合混合物中の酸素量は約 5 ～ 20 モルである。不活性種が割合としての触媒の添加は酸素不足側の爆発限界を拡大するのに特に効果的である。酢酸生成の反応式からは反応物としての水は必要である。しかしながら実際上は原料中に水が存在する場合に初めて高転化率、高選択率が得られる。水の存在範囲は酸素 1 モルあたり 0.2 ～ 6、好ましくは約 2 ～ 4 モルである。水の使用上限は温度と圧力条件に依存する。すなわち酸素が過剰にありあるいは圧力が過大である場合にはリン酸が溶解し、触媒層より析出してしまふ。

- 8 -

合金、その他の金属との固溶体で（例えば周期表の I B 族および遷移金属）担持される。触媒的に有効なパラジウム合金およびリン酸担体上に任意の方法で析出あるいは沈着し得るが組合せ担持触媒組成物が本発明の気相反応プロセスに有効である。

シリカおよび炭素が本反応の触媒として共に有効である。それらの担体上に沈着した触媒は特に優れた安定性を有することが見出された。

パラジウム合金担持触媒組成物全体の約 0.01 ～ 5 重、

8947-13221 (4)

得られ、他の場合には15～25分間が最適であつた。

リン酸の含有量はその用途の材料特性にも依存する。アルミナやシリカ等の担体はリン酸と反応する傾向を有し、ある種の担体においてはその反応は酸化の合成条件において可逆的である。本明細書におけるリン酸は結合性および遊離のリン酸の両者を包含する。

本プロセスにおいて触媒的に有効なパラジウム金属の沈着は両者の方法によつて実施される。例えば触媒担体を酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウムアセチルアセトネートのごとき適当なパラジウム塩あるいは錯体の溶液に浸漬させ、その後パラジウム化合物を水素その他の適当な還元剤により金属に還元する。あるいはその塩は必要とあればアルカリと反応させて対応するパラジウム酸化物あるいは水酸化物とし、その強酸性的に活性な塩素に還元される。アルカリあるいは対応するアルカリ塩は還元後水洗

-11-

担体上へのリン酸の担持は稀あるいは85分程度の濃リン酸に担体を浸漬し、その後例えば真空中中で担体乾燥することにより行われる。浸漬された担体はその後焼成し、担持リン酸と担体との結合を強化する。

本発明の根本はリン酸および触媒的に有効なパラジウム金属を含有する上記触媒組成物を使用する点にあり、上記触媒組成物の製造方法にあるのではないことに留意されたい。従つて上記のごときパラジウム金属は担体にリン酸を浸漬した後あるいは前に沈着させてもよいし、あるいは組合せ触

媒とされる。

リン酸の担持時にパラジウム金属を担持する場合にはパラジウム塩は水溶液あるいはメタノール、エタノール等の低沸点アルコール、ベンゾジ、クロロホルムその他の有機溶媒のいずれから適用し得る。パラジウム金属酸塩をパラジウムハロゲン化物より調製する場合には金属塩溶液はその水で洗浄し、使用前に全ハロゲンイオンを除去せねばならない。

リン酸の担持後にパラジウム金属を担持させる場合にはパラジウム塩は通常有機溶媒を用いて適用される。有機溶媒は水の存在により担持したリン酸の一部が担体より脱離するおそれがあるため望ましくない。かくのごときして得られる活性パラジウム金属-リン酸触媒はハロゲン化物以外のパラジウム化合物の還元によつて得られねばならない。すなわち還元後ハロゲン化物を除去するために触媒組成物を水洗すれば触媒中のリン酸が同時に一部失われてしまう。

-12-

前記のその他の触媒剤と共にあるいはそれを行わずに担持パラジウム金属-リン酸触媒組成物に接触させることによつて行われる。前述したごとく反応混合物は適当な方法すなわち固定床、移動床において触媒に接触させ得る。

気相反応は約100～250℃、好ましくは225℃以下において実施される。反応が後者の値を越えると望ましくはエチレンの燃焼あるいはエチレンの重合反応等の副反応が起る。アルミナ担持触媒を使用する場合には約105～130℃の反応温度が好適であるが、一方シリカ担持触媒を用い

ガス状反応混合物は触媒床と接触した後冷却され、スクラビングされて生成物量が回収される。生成物は蒸留等の任意の方法で分離される。反応器出口物より分離された未反応原料はその後回収され、更に反応器へ再循環される。

以下に本発明の好ましい実施方法为例によつて説明する。本発明はこれらの実施例によつて限定されるものではない。特に断わらない限り重量部で表示し、℃で温度を表わす。また本明細書における特許への「酸化率」および「収率」の定義率は以下のごとく定義する。

$$\text{酸化率} = \frac{\text{生成酢酸モル数}}{\text{最少原料より生成する理論酢酸モル数}} \times 100$$

$$\text{収率} = \frac{\text{生成酢酸モル数}}{\text{反応エチレンモル数}} \times 100$$

上記、並びに以下の実施例において表示されるパラジウム含有量は担持触媒組成物全重量すなわち担体、リン酸およ

-15-

アセチルアセトネート化合物は水素気流中(2ℓ/hr)で加熱することにより還元した。触媒をわずらな量でバッチし、50℃に加熱した。およそ10分間の空気をバッチ循環気流中に水を加え、水素の流量を徐々に増すと共に酸素の流量徐々に減少させ、最終的には水素のみとした。試料を更に加熱し、還元は約80℃で起り始めた。触媒組成物を200℃に加熱し、その温度で1時間保持した。冷却後試料は使用まで乾燥中に保存した。

#### (2) アルミナ-担持物質

0347-13221 (5)

パラジウム含有量に対する百分率で表示する。また各々の触媒成分の濃度は触媒調製時の原料組成より計算されるものであつて分析値ではなく、従つて大略値である。

実施例において使用した触媒調製方法および触媒組成法に關しては以下に記述する。しかしながら既に述べたごとく以下の触媒調製法は限定的なものではなく、本発明の範囲内において種々の改良が更商される。

#### A. 触媒組成物の調製

##### (1) シリカ-担持物

シリカ-担持触媒組成物はおよそ35%リン酸を含有する市販シリカ触媒を用いて調製した。パラジウムはそのアセチルアセトネートのクロロホルム溶液(アセチルアセトネート化合物1gあたりクロロホルム3-10ml)で担体を浸漬するとによつて担持した。かくのごとく処理した触媒は次いで乾燥した。

-16-

り担持した。担持触媒組成物は90℃で2時間真空中で乾燥し、その後使用までデシケータ中に保存した。

##### (3) 炭素-担持物質

炭素担持触媒は以下のごとくして調製した。すなわち1000gの8-30メッシュ炭素粒子を2.25g酸化パラジウム、1.23gの塩化金3水和物、1.5g塩化ナトリウムを1150ccの脱イオン水に溶解し、それに炭素投入の前記37gホルムアルデヒド50ccを加えて調製した溶液に接触させ、次いで混合物を同様に、水を一部蒸発させて全体を約150gと

# 3. エチレン酸化反応

サーモウエル、ガス入口および非出口を備えた外置式インテグラルエチレン酸化反応器に触媒組成物を充填した。準備中は反応管に窒素を直接導入した。反応器は外置より加熱した。

エチレンおよび酸素は反応器の上流において混合し、分析し計量した。エチレンと酸素の混合ガスは外部加熱した水のバブラー(bubbler)を通過させ、生成した水蒸気含有ガス混合物を反応器入口に導いた。反応器出口は凝縮物を捕集するためのドライアイス-アルコール浴で冷却した"U"字トラップに連結した。非凝縮ガスは必要に応じて抽出またはサンプリングした。

触媒を充填した後反応器に気体導入ラインを連結し、乾燥酸素を2 L/hr で流し、約100℃まで加熱した。次いで酸素の導入を止め、エチレン-酸素-水蒸気の混合ガスを反

応器に導入した。次いで触媒床の積度を所定の値までとすると、実験を行なった。

実験の終了に際しては反応ガスの導入を停止し、触媒温度が室温になるまで真空でパージした。触媒は次の反応を行うまで窒素雰囲気中で保存した。

パラジウム-リン酸触媒組成物とその他の貴金属含

触媒があるのはパラジウム触媒との比較

本発明の方法においては白金、ロジウム等の他の貴金属あるいは塩化パラジウム時のパラジウム塩はリン酸の存在下においてエチレンの酸化への選択的酸化反応の有効な触媒となり得ないことが明らかとなった。表3はパラジウム-リン酸触媒とその他の触媒との比較を示す。

各々の実験は大気圧で行ない、原料供給速度は(ミリモル/hr.単位で)70エチレン、12酸素、37水であった。その他の反応条件および反応生成物について以下に示す。

-19-

-20-

表 1

実験番号	触媒組成	触媒組成物 濃度 (g)	反応温度 (℃)	生成物 (ミリモル/時)					モル比 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	EtOH	H <sub>2</sub> Ac	CO	CO <sub>2</sub>	
1	25 Pt + 25 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10	150	0.1	T	1.0	N.D.	0.2	1.0
2	25 Pt + 25 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10	175	0.1	0.2	1.0	N.D.	0.3	1.6
3	25 Pt + 25 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5	175	T	T	0.03	0.1	1.0	-
4	25 Pt + 25 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10	200	N.D.	N.D.	T	0.4	2.7	-
5	25 Pt + 37 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5	175	T	0.03	0.03	0.2	2.5	-
6	25 Pt + 25 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10	200	N.D.	T	T	N.D.	5.8	-
7	2.7% PtO <sub>2</sub>								
	10.7% CuCl <sub>2</sub>								
	3.5% PbCl <sub>2</sub>								
	82.0% H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10	150	0.6	T	T	N.D.	N.D.	-
8	1.8% PtO <sub>2</sub>								
	6.9% CuCl <sub>2</sub>								

パラジウム-リン酸触媒について温度の異なる実験の結果を実験値1および2に示す。値3～値6においてその他の場合触媒では酢酸はほとんど得られず、燃焼反応が著しく進行することが明らかである。値7および8に示した組成の得るレドックス触媒組成物では酢酸が生成せず、代りにアセトアルデヒドが主生成物であった。

実験値7によれば最少原料である酸素の酢酸への転化率は13%であった。消費エチレン基準の酢酸の選択率は74%であった。アセトアルデヒドに対する酢酸の生成モル比は16であった。エタノールとアセトアルデヒドは有用な生成物であり、従つて燃焼以外の選択率は89%であった。

パラジウム-リン酸触媒における触媒組成および

その他の要因に関する実験例

以下に示す実験例は種々の相体上のパラジウム金属-リン酸触媒を用い、種々の条件下で行なつたものである。全ての

触媒においてパラジウム担持量は2重量パーセントである。表2に示した実験は大気圧において100の触媒を用い原料供給速度(ミリモル/時)70エチレン、12酸素、37水の条件で行なつたものである。

実験値23～28の%実験例(表3)は65 mmHgの加圧反応装置を用い、50gの触媒を使用して得られたものである。エチレンおよび酸素は校正したロータメーターを通して供給した。水はIskonダイヤフラムポンプで供給した。原料は混合し、プレヒーター中で予熱して反応器に供給した。

反応条件並びに主な生成物は表2および表3に示した。

-22-

-23-

表 3

例番号	担 体	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (%)	反応温度(°C)	生成物			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	モル比 H <sub>2</sub> OAc/HAc
				H <sub>2</sub> OAc	HAc	EtO		
9	アルミナ	0	105	T	N.D.	N.D.	0.77	-
10	アルミナ	0	135	0.3	N.D.	N.D.	5.3	-
11	アルミナ	5	105	2.2	0.3	N.D.	0.6	7.3
12	アルミナ	5	135	2.5	T	N.D.	1.0	-
13	アルミナ	10	105	3.5	0.3	N.D.	1.1	11.7
14	アルミナ	10	135	2.3	P.T.	0.6	1.5	-
15	アルミナ	0.05 <sup>1</sup>	105	T	N.D.	N.D.	N.D.	-
16	アルミナ	0.05 <sup>1</sup>	135	T	N.D.	N.D.	N.D.	-
17	ガラスシリツツ	10	150	0.29	P.T.	N.D.	0.1	-
18	ガラスシリツツ	10	175	0.54	T	N.D.	0.2	-
19	チタニア	10	175	1.3	P.T.	0.6	0.4	-
20	ジルコニア	10	150	0.8	P.T.	N.D.	0.1	-

3347-13221

実験番号	担 体	試 験 Ⅱ											
		全炭 含量(%)		反応器			反応物 mm/hr			生成物 mm/hr			炭 灰
		F-1	R-1	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (%)	温度(℃)	圧力(Pa)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	HOAc	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	
23	シリカ	2	-	45	173	65	290	27	72	5.9	0.5	1.6	1.2
24	シリカ	2	-	45	170	65	287	33	-	4.4	1	0.5	-
25	炭 灰	1	0.5	15	150	65	222	48	170	24.0	0.6	7.0	4.0
26	炭 灰	1	0.5	-	150	65	222	48	172	0	0	34.9	-
27	シリカ	1	-	4	150	65	222	48	171	18.5	0.6	5.5	3.1
28	炭 灰	1	-	15	150	65	222	49	134	29.1	0.3	5.4	6.7

-25-

系9および10の実験はリン酸の存在しないアルミナ担持パラジウム全炭酸炭では燃焼反応が著しく、酢酸はほんの少量しか生成しないことを示す。少量のリン酸の担持により反応は著しく改善される。系11~14は2水準のリン酸担持炭酸炭に関して各々2水準の温度で実験を行なった結果を示す。系11においては炭素(最少反応物)の酢酸への転化率は1.8%であり、消費エチレン基炭の酢酸の選択率は7.9%である。系13の実験においては炭素転化率2.9%で酢酸の選択率は8.4%であり、アセトアルデヒドに対する酢酸の利

損体に使用した結果を示す。系19および20は酢酸担体としてタタニアおよびジルコニアを使用した結果を示す。系1はパラジウムの担体0.3%の金を加えた反応の結果を示す。系22においては酢酸を押し出し炭形シリカを担体とした炭酸の結果であり、炭素の酢酸への転化率は7.8%であり、消費エチレン基炭の選択率は9.0%である。

系23の実験は加圧下で行ない、炭素の酢酸への転化率は、選択率は7.0%である。系24の実験は水を使用しない実験の結果であり、この場合には酢酸の生成は極めて少ない



特許 第47-13221号

る。上記実施例はあくまでも本発明を説明するためのもので

あり、本発明の範囲内において種々の変換があり得る。

本発明の実施態様は以下のとおりである。

- (1) 気相において原料中に水を添加しつつ過リン酸塩系パラジウム金属触媒上でエチレンと酸素を反応させることにより成る酢酸の製造方法。
- (2) エチレン、酸素、水のガス状混合物が高圧下大気圧 - 300 psig の圧力で触媒組成物と接触する第(1)項の方法。
- (3) ガス状原料混合物が酸素 1 モルあたり 0.2 モル以上の水蒸気を含有する第(1)項および第(2)項の方法。
- (4) 水蒸気が酸素 1 モルあたり 0.2 ~ 6 モル存在する第(3)項の方法。
- (5) 触媒担体上にパラジウム金属が 0.01 ~ 5 重量パーセント沈着し、リン酸が 2 以上存在している第(1)項~第(4)項の方法。

(6) エチレン、酸素、水のガス状混合物が 5 ~ 20 モルパーセントの酸素を含有する第(1)~第(5)項の方法。

(7) 触媒担体がアルミナ、シリカあるいは炭素である第(1)~第(6)項の方法。

(8) 第(1)~第(7)項の方法で製造される酢酸。

特許代理人 カシヨテル、デイスティラーズ、  
アンド、ケミカル、コーポレーション

代理人 井理士 川瀬 良 尚

同 井理士 西 村 孝 典

-28-

-29-

## 5. 添附書類の目録

- |               |       |
|---------------|-------|
| (1) 明 細 書     | 1 頁   |
| (2) 委任状及訳文    | 通つて提出 |
| (3) 優先権証明書及訳文 | 通つて提出 |

## 6. 上記以外の発明者及代理人

### (1) 発明者

住所 アメリカ合衆国インディアナ州 デイルスポート、  
アール、デイ、ナンバー 1 (番地なし)

氏名 キャロル、アン、ヘラー

住所 アメリカ合衆国オハイオ州 シンシナティ、  
エスター ドライブ、319号

氏名 アービング、レスター、マドモ